



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 44 28 450 A 1**

51 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**H 05 B 33/14**  
G 09 F 9/33  
C 09 K 11/06  
// G 21 K 4/00, G 09 F  
13/04

21 Aktenzeichen: P 44 28 450.0  
22 Anmeldetag: 11. 8. 94  
43 Offenlegungstag: 15. 2. 96

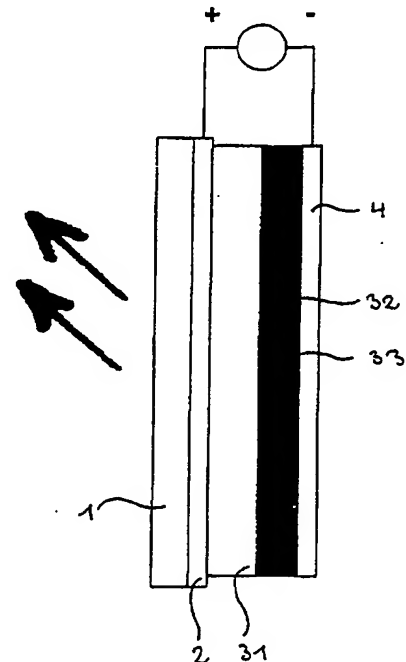
DE 44 28 450 A 1

71 Anmelder:  
Philips Patentverwaltung GmbH, 22335 Hamburg, DE

72 Erfinder:  
Boerner, Herbert, Dr., 22609 Hamburg, DE; Kynast,  
Ulrich, Dr., 52159 Roetgen, DE; Busselt, Wolfgang,  
52159 Roetgen, DE; Haase, Markus, Dr., 52066  
Aachen, DE

64 Organisches, elektrolumineszentes Bauteil

67 Ein organisches elektrolumineszentes Bauteil mit einem Schichtverbund aus a) einer Substratschicht, b) einer ersten transparenten Elektrodenschicht, c) einer oder mehreren optoelektronisch funktionellen Schichten mit  
c.1) gegebenenfalls einem oder mehreren p-leitenden, organischen Materialien mit ein oder mehreren Singulett-Zuständen und ein oder mehreren Triplett-Zuständen und  
c.2) einem lumineszierenden Material mit einem oder mehreren metallo-organischen Komplexen eines Seltenerdmetallions mit organischen Liganden, wobei das Seltenerdmetallion einen emittierenden Zustand und die organischen Liganden ein oder mehrere Singulett-Zustände und ein oder mehrere Triplett-Zustände haben und  
c.3) einem oder mehreren n-leitenden, organischen Materialien mit ein oder mehreren Singulett-Zuständen und ein oder mehreren Triplett-Zuständen und  
d) einer zweiten Elektrode, wobei der energetisch niedrigste Triplett-Zustand der Liganden niedriger als die energetisch niedrigsten Triplett-Zustände der n-leitenden und/oder der p-leitenden, organischen Materialien und über dem emittierenden Zustand des Seltenerdmetallions liegt, zeichnet sich durch eine überraschend erhöhte Lichtausbeute aus, außerdem weist es eine sehr gute thermische Stabilität auf und lässt sich mit einfachen Verfahren herstellen.  
Es kann als Elektrolumineszenzdiode (LED) für Leuchtanzeigen, für Leuchten, Festkörperbildverstärker oder Bildschirme verwendet werden.



Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 12. 95 508 067/356

15/29

Die Erfindung betrifft ein organisches, elektrolumineszentes Bauteil, z. B. Elektrolumineszenzdioden (LED) für Leuchtanzeigen, Leuchten, Festkörperlaserverstärker oder Bildschirme.

LEDs nach dem Stand der Technik sind in der Regel Halbleiterdioden, also Dioden für deren Aufbau anorganische Halbleiter wie dotiertes Zinksulfid, Silizium, Germanium oder III-V-Halbleiter, z. B. InP, GaAs, GaAlAs, GaP oder GaN mit entsprechenden Dotierungen verwendet werden. Diese Halbleiterdioden enthalten eine p-dotierte Kristallzone und eine n-dotierte Kristallzone. In einer typischen Ausführung erzeugt man zunächst durch entsprechende Dotierung des Halbleiters einen n-leitenden Grundkristall. Auf diesen läßt man eine nur 1 µm dicke p-Zone mit hohem Dotierungsgrad, d. h. großer Löcherdichte, aufwachsen.

Die p-Schicht wird mit einer durchsichtigen Elektrode abgedeckt, die n-Schicht mit einer normalen Metallelektrode. Beim Anlegen einer Spannung in Durchlaßrichtung wandern Elektronen aus dem n-Gebiet und Löcher aus dem p-Gebiet in die pn-Grenzschicht und rekombinieren dort, d. h. die Elektronen füllen die Löcher im Valenzband auf. Die bei der Rekombination freiwerdende Energie wird in Form von Lichtquanten abgestrahlt. Die Farbe des abgestrahlten Lichtes hängt vom verwendeten Halbleiter und dessen Dotierung ab.

Seit einigen Jahren wird an der Entwicklung von Lumineszenzstrahlungsquellen gearbeitet, deren Emittermaterial kein anorganischer Halbleiter sondern ein organisches, elektrisch leitendes Material ist.

Elektrolumineszente Bauteile mit leuchtenden Schichten, die aus organischen Materialien aufgebaut sind, sind Lichtquellen aus anorganischen Materialien in einigen Eigenschaften deutlich überlegen. Ein Vorteil ist ihre leichte Formbarkeit und hohe Elastizität, die etwa für Leuchtanzeigen und Bildschirme neuartige Anwendungen ermöglicht. Diese Schichten können leicht als großflächige, flache und sehr dünne Schichten hergestellt werden, für die zudem der Materialeinsatz gering ist. Sie zeichnen sich auch durch eine bemerkenswert große Helligkeit bei gleichzeitig kleiner Ansteuerspannung aus.

Weiterhin kann die Farbe des emittierten Lichtes durch Wahl der lumineszierenden Substanz in weiten Bereichen von ca. 400 nm bis ca. 650 nm variiert werden. Diese Farben fallen durch ihre Luminanz auf.

Man hat auch schon Kombinationen von elektrisch leitenden organischen Materialien mit metallo-organischen Verbindungen der Seltenerdmetalle für Lumineszenzstrahlungsquellen eingesetzt. Aus der USA 5128587 ist ein elektrolumineszierendes Bauteil bekannt, das eine Schichtenfolge umfaßt aus (a) einem Substrat, das transparent für sichtbares Licht ist, (b) einer ersten Elektrode, die transparent für sichtbares Licht ist, (c) einer p-leitenden Schicht, die transparent für sichtbares Licht ist, (d) eine Lumineszenzschicht, die metallo-organische Komplexe der Lanthanoiden enthält und (e) eine zweite Elektrode. Dabei kann die p-leitende Schicht ein organischer oder anorganischer Halbleiter von p-Typ sein und die metallo-organischen Komplexe können in eine Membran eingebettet sein, die aus Verbindungen besteht, die mit dem angeregten Zustand des besagten metallo-organischen Komplexes einen Anlagerungskomplex bilden können. Ein derartiges elektrolumineszierendes Bauteil zeichnet sich durch monochromatische Strahlung aus.

Ein Nachteil der oben genannten Bauteile ist ihr geringer Wirkungsgrad. Nach den bekanntgewordenen Ergebnissen verschiedener Arbeitsgruppen wurden bei den ersten Prototypen weniger als Tausendstel der zugeführten Leistung in Licht umgewandelt, inzwischen konnte die Effizienz für die interne Quantenausbeute auf etwa 4% (Nature, Bd. 365, S. 628), die externe Quantenausbeute auf 4,2% (J. Appl. Phys. 72, 1957 (1992)) gesteigert werden (siehe auch Frankfurter Allgemeine Zeitung 29.06.1994, Seite N3).

Der geringe optische Wirkungsgrad der bekannten elektrolumineszierenden Bauteile mit organischen Materialien geht zudem einher mit einer erhöhten thermischen Belastung der Bauteile durch Ladungstransport und nichtstrahlende Übergänge, die die Bauteile mit der Zeit zerstört.

Es ist deshalb die Aufgabe der Erfindung, ein organisches, elektrolumineszierendes Bauteil mit elektrisch leitenden, organischen Materialien und metallo-organischen Komplexen der Seltenerdmetallen mit hoher Lichtausbeute und langer Lebensdauer zur Verfügung zu stellen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch ein organisches, elektrolumineszentes Bauteil mit einem Schichtverbund aus

- a) einer Substratschicht
- b) einer ersten transparenten Elektrodenschicht,
- c) einer oder mehreren optoelektronisch funktionellen Schichten mit
  - c.1) gegebenenfalls einem oder mehreren p-leitenden, organischen Materialien mit ein oder mehreren Singulett-Zuständen und ein oder mehreren Triplett-Zuständen und
  - c.2) einem lumineszenzierenden Material mit einem oder mehreren metallo-organischen Komplexen eines Seltenerdmetallions mit organischen Liganden, wobei das Seltenerdmetallion einen emittierenden Zustand und die organischen Liganden ein oder mehrere Singulett-Zustände und ein oder mehrere Triplett-Zustände haben und
  - c.3) einem oder mehreren n-leitenden, organischen Materialien mit ein oder mehreren Singulett-Zuständen und ein oder mehreren Triplett-Zuständen und
- d) einer zweiten Elektrode, wobei der energetisch niedrigste Triplett-Zustand der Liganden niedriger als die energetisch niedrigsten Triplett-Zustände der n-leitenden und der p-leitenden, organischen Materialien und über dem emittierenden Zustand des Seltenerdmetallions liegt.

Die Erfindung beruht auf dem Gedanken, daß es möglich gemacht werden soll, die Lichtausbeute von organischen, elektrolumineszenten Bauteilen dadurch zu erhöhen, daß von den bei der Rekombination von Elektronen und Löchern entstehenden Excitonen nicht nur wie beim Stand der Technik die Singulett-Excitonen sondern auch die Triplettexcitonen für die Lichtanregung nutzbar gemacht werden.

Ein erfindungsgemäßes organisches elektrolumineszentes Bauteil zeichnet sich daher durch eine überraschend erhöhte Lichtausbeute aus, außerdem weist es eine sehr gute thermische Stabilität auf und läßt sich mit einfachen Verfahren herstellen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß ein p-leitendes organisches Material und das lumineszenzierende Material in einer ersten, homogenen

Schicht enthalten sind und ein n-leitendes organisches Material in einer zweiten Schicht enthalten ist, wobei der niedrigste Triplett-Zustand des p-leitenden organischen Materials niedriger liegt als derjenige des n-leitenden organischen Materials.

In einem derartigen Schichtverbund mit einer multifunktionellen Schicht, die den p-Leiter und das lumineszierende Material mit der angegebenen relativen Lage der Energiezustände enthält, haben die lumineszenzerzeugenden Vorgänge einen besonders hohen Wirkungsgrad.

Es kann weiterhin bevorzugt sein, daß ein p-leitendes organisches Material in einer ersten Schicht enthalten ist und ein n-leitendes organisches Material und das lumineszenzierende Material in einer zweiten, homogenen Schicht enthalten sind, wobei der niedrigste Triplett-Zustand des n-leitenden organischen Materials niedriger liegt als derjenige des p-leitenden organischen Materials.

Auch diese Konfiguration zeigt eine sehr gute Lichtausbeute.

Es kann auch bevorzugt sein, daß ein p-leitendes organischen Material mit dem lumineszierenden Material in einer ersten homogenen Schicht und ein n-leitendes organisches Material mit dem lumineszierenden Material in einer zweiten homogenen Schicht enthalten sind.

Bei etwa gleicher Lage der Energieniveaus für die Triplett-Zustände der organischen Materialien zeigt diese Konfiguration den besten Wirkungsgrad. Außerdem ergibt sich dadurch eine gute Materialverträglichkeit im Schichtverbund.

Besonders einfach zu fertigen ist eine Ausführungsform der Erfindung, bei der ein oder mehrere p-leitenden organischen Materialien, das elektrolumineszierende Material und ein oder mehrere n-leitenden organischen Materialien in einer homogenen Schicht enthalten sind, wobei die Redoxpotentiale der n- und p-leitenden Materialien größer als die des elektrolumineszierenden Materials sind.

Es kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch bevorzugt sein, daß ein oder mehrere p-leitende, organischen Materialien, ein oder mehrere n-leitende organischen Materialien und das lumineszierende Material jeweils in einer separaten Schicht angeordnet sind, wobei die Schicht mit dem lumineszierenden Material zwischen der Schicht mit dem oder den p-leitenden organischen Materialien und dem oder den n-leitenden Materialien liegt.

Die Eigenschaften der drei funktionellen Schichten sind in dieser Ausführungsform separat optimierbar. Dabei kann die Schicht mit dem lumineszierenden Material besonders dünn ausgebildet werden, wodurch die externe Lichtausbeute gesteigert wird.

Die p-leitenden organischen Materialien können ein molekular dotiertes organisches Polymeres, ein halbleitendes konjugiertes Polymeres, ein intrinsisch leitendes organisches Polymeres oder ein p-leitendes organisches Monomeres oder deren Gemische sein.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, daß das p-leitende, organische Material aus den organischen Liganden des Seltenerdmetallions besteht. In dieser Ausführungsform erfolgt die Rekombination von positiven und negativen Ladungsträgern direkt auf dem Liganden. Durch diese direkte Energieübertragung erhält man eine verbesserte Ausbeute.

Die n-leitenden organischen Materialien können ein molekular dotiertes organisches Polymeres, ein intrin-

sisch leitendes organisches Polymeres oder ein n-leitendes organisches Monomeres oder deren Gemische sein.

Besonders die molekular dotierten organischen Polymere, sowohl die p-leitenden als auch die n-leitenden, erlauben eine getrennte Optimierung von thermischen und elektrischen Eigenschaften.

Schichten mit Monomeren haben den Vorteil, daß sie besonders leicht herstellbar sind, da sie in der Regel in einem Aufdampfverfahren aufgebracht werden können.

Es ist weiterhin bevorzugt, daß die Liganden des Seltenerdmetallions chelatisierende Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffliganden sind.

Derartige Komplexe zeichnen sich durch intensive Energieübertragung und durch die Darstellbarkeit reiner Farben aus.

In einer bevorzugten Ausführungsform des organischen, elektrolumineszenten Bauteils ist das p-leitende organische Material Poly(N-Vinylcarbazol), der Komplex des Seltenerdmetallions Europium-cinnamat und das n-leitende Material 2-(4-Biphenyl)-5-(tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (butyl-PBD).

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist das p-leitende organische Material Triphenylamin, der Komplex des Seltenerdmetallions Terbiumpbenzoat und das n-leitende organische Material 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol (PPD).

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Zeichnungen und Beispielen weiter erläutert.

Fig. 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines organischen elektrolumineszenten Bauteils nach der Erfindung mit zwei optoelektronisch funktionellen Schicht.

Fig. 2 zeigt eine andere Ausführungsform der Erfindung mit zwei optoelektronisch funktionellen Schichten.

Fig. 3 zeigt eine weitere Ausführungsform der Erfindung mit zwei optoelektronisch funktionellen Schichten.

Fig. 4 zeigt eine weitere Ausführungsform der Erfindung mit drei optoelektronisch funktionellen Schichten.

Das erfindungsgemäße organische elektrolumineszierende Bauteil besteht aus einem Schichtverbund aus einer Substratschicht 1, einer ersten, transparenten Elektroden-schicht 2, einer oder mehreren Schichten 3 mit gegebenenfalls einem p-leitenden, organischen Material 31, mit einem lumineszenzierenden Material mit einem oder mehreren Komplexen eines Seltenerdmetallions mit organischen Liganden 32 und n-leitenden, organischen Material 33 sowie einer zweiten Elektrode 4.

Im Betrieb wird eine Gleichstromspannung an die beiden Elektroden angelegt. Dabei liegt die erste Elektrode auf positivem Potential (Anode), die zweite auf negativem Potential (Kathode).

Üblicherweise besteht die optoelektronische Zwischenschicht 3 aus zwei separaten Schichten für das p-leitende d. h. löcherleitende Material 31 und das n-leitende d. h. elektronenleitende Material 33. dabei kann entweder die p-leitende Schicht, wie in Fig. 2 oder die n-leitende Schicht wie in Fig. 1 oder beide wie in Fig. 3 auch das elektrolumineszierende Material 32 mit einem oder mehreren Komplexen eines Seltenerdmetallions mit organischen Liganden enthalten.

In einer weiteren Ausführungsform gemäß Fig. 4 sind die drei Materialien in drei separaten Schichten angeordnet — Löcherleiter, Lumineszenzschicht, Elektronenleiter.

Wie die Abbildungen zeigen, dient als Substrat 1 immer eine Platte aus einem lichtdurchlässigen Material, beispielsweise eine Glasplatte. Darauf ist als dünner Film von einigen 100 nm Dicke die Anode 2 aufgebracht, die ebenfalls lichtdurchlässig sein muß. Darauf

folgen die p- und dann die n-leitende Schicht bzw. die kombinierte Schicht mit p- und n-leitendem Material sowie die elektrolumineszente Schicht. Die Dicken dieser Schichten liegen zwischen 10 und 100 nm. Vervollständigt wird das organische, elektrolumineszente Bauteil durch die Kathode 4.

Als Material für die transparente Anode, von der aus Löcher in die p-leitende Schicht injiziert werden, sind Metalle, Metalloxide oder elektrisch leitende organische Polymere mit hoher Austrittsarbeit für Elektronen geeignet. Beispiele sind dünne, transparente Schichten aus indiumdotiertem Zinnoxid (ITO), Gold oder Polyanilin.

Für die p-leitende Schicht werden molekular dotierte organische Polymere, intrinsisch leitende organische Polymere, d. h. Polymere mit Eigenleitfähigkeit oder leitfähige organische Monomere verwendet. Voraussetzung ist, daß der niedrigste Triplett-Zustand dieser Polymere bzw. Monomere höher liegt als derjenige der Liganden des Seltenerdmetallkomplexes:  $T_1^P > T_1^L$ , wobei  $T_1^P$  der niedrigste Triplett-Zustand des p-leitenden, organischen Polymeren und  $T_1^L$  der niedrigste Triplettzustand des Liganden des Seltenerdmetallkomplexes ist.

Ein Beispiel für ein intrinsisch p-leitendes, organisches Polymeres ist Poly(N-Vinylcarbazol) mit  $T_1^P$  von ca. 20 500  $\text{cm}^{-1}$ .

Traditionell dienen organische Polymere wegen ihrer meist verschwindend geringen elektrischen Leitfähigkeit als Isolatoren oder Ummantelungen in der Elektro- und Elektronikindustrie. In jüngster Zeit ist es jedoch gelungen, die Leitfähigkeit von organischen Polymeren durch Dotierungen, also durch Einbringen genau definierter Verunreinigungen, so zu modifizieren, daß sie auch als Stromleiter in elektronischen Systemen fungieren können. Solche dotierten organischen Polymere sind z. B. mit Arsenpentafluorid oder Jod dotiertes Polyacetylen. Diese zeigen metallischen Glanz.

Eine andere Klasse von dotierten organischen Polymeren sind die sogenannten "molekular dotierten Polymere" (MDP), wie sie beispielsweise in P.M. Bausenberger und D.S. Weiss, "Organic Photoreceptors for Imaging Systems", Marcel Dekker, New York (1993) beschrieben sind. Dies sind molekular disperse binäre feste Lösungen von Monomeren, die elektrische Ladungen transportieren können, in inerten, inaktiven polymeren Matrixmolekülen.

Ein ausgezeichnet geeigneter MDP-Werkstoff mit p-leitenden Eigenschaften ist die feste Lösung aus dem p-Leiter N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (TPD) als Dotierung in einer Matrix aus Polymethylmetacrylat oder Bisphenol A-Polycarbonat.

Für p-leitende Schichten ohne elektrolumineszierende Zusätze ist auch Poly(p-Phenylvinyl) und dessen Derivate oder Poly(methylphenylsilan) geeignet. In Schichten mit elektrolumineszierenden Zusätzen stört allerdings deren Fähigkeit zu nichtstrahlenden Übergängen aus dem  $T_1$ -Zustand.

Als p-leitende organische Monomere können für die vorliegende Erfindung beispielsweise Triphenylamin mit  $T_1^P$  von ca. 24 500  $\text{cm}^{-1}$ , Tritoluolamin mit  $T_1^P$  von ca. 24 000  $\text{cm}^{-1}$  oder Triphenyldiamin mit  $T_1^P$  von ca. 18 000  $\text{cm}^{-1}$  verwendet werden.

Für die Schicht mit n-Leitung werden ebenfalls intrinsisch leitende organische Monomere und Polymere oder mit molekularer Dotierung versehene Polymere eingesetzt. Intrinsisch leitende organische Monomere, die für die elektronentransportierende Schicht geeignet

sind, sind 3,4,9,10-Perylen-tetracarboxy-bis-benzimidazol, 2-(4-Biphenyl)-5-(tert.-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (butyl-PBD), 2-(4-Biphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol (PBD) mit  $T_1^n$  von ca. 20 500  $\text{cm}^{-1}$  oder 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol (PPD) mit  $T_1^n$  von ca. 23 500  $\text{cm}^{-1}$  und 8-Hydroxychinolin-Aluminium (Alq).

Als n-leitendes molekular dotiertes organisches Polymeres kann ein mit 8-Hydroxychinolin-Aluminium (Alq) versetztes Polymethyl-metacrylat verwendet werden.

Weitere molekular dotierten organischen Polymere, die erfindungsgemäß verwendet werden können, setzen sich beispielsweise aus Polymethyl-methacrylat (PMMA), Polystyrol oder Bisphenol A-Polycarbonat als Matrix mit einer Dotierung aus Oxadiazolen wie 2-(4-Biphenyl)-5-(tert.-butyl-phenyl)-1,3,4-oxadiazol (butyl-PBD) ( $T_1 \approx 20500 \text{ cm}^{-1}$ ) und 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol (PPD) ( $T_1 \approx 23400 \text{ cm}^{-1}$ ) oder Triazole wie 3,5-Diphenyl-1,2,4-triazol zusammen.

Wenn nur eine organische Schicht verwendet wird, also p-leitendes und n-leitendes organisches Polymeres bzw. Monomeres in einer gemeinsamen, homogenen Schicht angeordnet werden, können beispielsweise mit p-leitenden Substanzen und mit n-leitenden Substanzen dotierte molekular dotierte Polymere verwendet werden. Vorteilhaft ist eine Kombination von butyl-PBD in Polymethyl-metacrylat, Polystyrol oder Bisphenol A-Polycarbonat mit anderen Materialien wie Triphenylamin, Triphenyldiamin oder Tritoluolamin.

Das elektrolumineszierende Material enthält einen oder mehrere metallo-organische Komplexe von Seltenerdmetallen mit organischen Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoff-Liganden. Unter metallo-organischen Komplexen sollen im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche Komplexe mit den genannten organischen Liganden verstanden werden, bei denen die Bindung über die Heteroatome erfolgt. Je nach gewünschter Farbe des emittierten Lichtes können auch mehrere Seltenerdmetallkomplexe verwendet werden. Es können auch Seltenerdmetallkomplexe verwendet werden, die nicht sublimierbar oder nicht elektrisch leitend sind.

Besonders effizient sind die Chelatkomplexe der Seltenerdmetalle mit den Anionen aromatischer Carbonsäuren, z. B. Terbiumbenzoat, Europiumcinnamat, weiterhin die Picolinate, Dicolinate, Dithiocarbamate oder auch Europium-8-hydroxy-chinolat, oder Chelatkomplexe mit aliphatischen oder aromatischen Acetylacetonaten und Diketonate.

Das Seltenerdmetallion kann beispielsweise  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  oder  $\text{Pr}^{3+}$  sein.

Mit Europium- und Samariumkomplexen kann rote, mit den Terbiumkomplexen grüne und mit den Thulium- und Dysprosiumkomplexen blaue Fluoreszenz erzeugt werden.

Die Konzentration der genannten Seltenerdmetallkomplexe sollte 20 Molprozent nicht übersteigen, um die Transporteigenschaften der leitenden organischen Polymeren nicht zu beeinflussen, denn die genannten Seltenerdmetallverbindungen sind zumeist Isolatoren.

Es ist aber auch möglich, Liganden zu verwenden, die selber Transporteigenschaften haben. Solche Liganden sind beispielsweise die Carbonsäuren von Diphenylamin oder Triphenylamin wie Diphenylamin-2-carbonsäure oder Diphenylamin-2,2'-dicarbonsäure.

Als Werkstoff für die Kathode werden Metalle mit niedriger Austrittsarbeit eingesetzt, da von der Kathode her Elektronen in die n-leitende Schicht injiziert werden müssen. Solche Metalle sind Aluminium, Magnesium und Legierungen von Magnesium mit Silber oder Indi-

um sowie Calcium.

Die p- und n-leitenden Schichten können aus Lösung aufgebracht, aufgedampft oder in situ polymerisiert werden.

Die Seltenerdmetallkomplexe können, wenn sie sich verdampfen lassen, aufsublimiert werden, gegebenenfalls zusammen mit den elektrisch leitenden, organischen Monomeren.

Wenn sie zusammen mit einem elektrisch leitenden, organischen Polymeren aufgetragen werden sollen, ist es notwendig, beide Komponenten in einem gemeinsamen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch zu einer Beschichtungslösung aufzulösen.

Mit den oben genannten, erfindungsgemäßen Materialkombinationen wird ein besserer Wirkungsgrad für die Umsetzung der eingebrachten elektrischen Leistung in Licht erreicht. Diese Umsetzung beginnt, wenn die über die funktionellen Zwischenschichten abfallende Spannung einen bestimmten Schwellenwert überschritten hat. Dann werden von der Anode positive Ladungsträger, also Löcher, in die benachbarte Schicht injiziert. Ebenso werden von der Kathode negative Ladungsträger, also Elektronen, injiziert. An dem Übergang zwischen der p-leitenden und der n-leitenden Schicht erfolgt in einer mehr oder weniger engen Zone die Rekombination von Löchern und Elektronen. Die bei der Rekombination freiwerdende Energie  $E_{rec}$  ergibt sich zu:

$$E_{rec} = I - P_+ - A - P_- \approx I - A - 2P.$$

Hierbei ist  $I$  die molekulare Ionisationsenergie des Löcherleiters,  $A$  die molekulare Elektronenaffinität des Elektronenleiters,  $P_+$  und  $P_-$  die Polarisationsenergien des Lochs bzw. des Elektrons, die etwa als gleich angesehen werden können.

Durch diese Rekombinationen werden elektrisch neutrale Anregungszustände der organischen Moleküle besetzt, wenn deren Anregungsenergie gleich oder kleiner ist als die bei der Rekombination freiwerdende Energie  $E_{rec}$ . Normalerweise handelt es sich bei diesen Zuständen um den niedrigsten angeregten Singulettzustand  $S_1$  und um den niedrigsten Triplettzustand  $T_1$ , der bei organischen Substanzen im allgemeinen unter  $S_1$  liegt.

Diese angeregten Zustände sind nicht an einzelne Moleküle lokalisiert, sondern sie können zwischen benachbarten Molekülen ausgetauscht werden und so einige hundert Moleküllagen weit durch das Material diffundieren. Man nennt diese beweglichen Anregungszustände Excitonen. Entsprechend den beteiligten Energieniveaus gibt es Singulett und Triplett-Excitonen. Singulett-Excitonen entstehen, wenn die Spins von Elektron und Loch antiparallel standen, Triplett-Excitonen, wenn sie parallel standen. Falls sowohl das  $S_1$ - als auch das  $T_1$ -Niveau energetisch erreichbar sind, so entstehen aus Multiplizitätsgründen dreimal soviel Triplett-Excitonen wie Singulett-Excitonen.

Bei den elektrolumineszierenden Bauteilen nach dem Stand der Technik entsteht ein Lichtquant nur bei dem Übergang aus dem Singulett-Zustand des Moleküls in den Grundzustand. Der radiative Übergang vom Triplettniveau  $T_1$  in den Grundzustand ist verboten. Aus diesem Grund ist die Lebensdauer des angeregten  $T_1$ -Zustandes sehr hoch, so daß dann konkurrierende, strahlungslose Übergänge den  $T_1$ -Zustand allmählich leeren und thermische Energie dadurch frei wird.

Die an sich verbotenen strahlenden Übergänge von

dem  $T_1$ -Zustand in den Grundzustand kann man nur bei sehr tiefen Temperaturen, etwa bei Temperaturen des flüssigen Stickstoffs, als Phosphoreszenz beobachten.

Die organischen LEDs nach dem Stand der Technik nutzen nur die Singulettzustände aus und haben deshalb einen niedrigen Wirkungsgrad. Bei den bekannten organischen LEDs werden die an der Grenzfläche zur Elektrode injizierten Löcher und Elektronen bis an den Übergang zwischen p-leitendem und n-leitendem Material transportiert. Wie bei den erfindungsgemäßen elektrolumineszenten Bauteilen baut sich hier eine starke Raumladung auf und die Ladungsträger rekombinieren. Wenn sowohl der Singulettzustand als auch der Triplett-Zustand energetisch erreichbar ist, werden hierbei Singulett und Triplett-Excitonen im Verhältnis 1 : 3 erzeugt, die anschließend eine gewisse Strecke durch das Material diffundieren können. Die Excitonen geben ihre Energie und ihren Spin an elektrolumineszierende Emitter-Moleküle mit niedrigeren Energieniveaus ab. Diese angeregten Moleküle machen dann entweder einen strahlenden Übergang in den Grundzustand, wobei das gewünschte Lumineszenzquant emittiert wird, oder es verliert die Energie in einem nicht strahlenden Übergang, wobei diese Anregungsenergie für die Lichtausbeute verloren geht.

Der gesamte Wirkungsgrad eines solchen elektrolumineszenten Bauteils nach dem Stand der Technik setzt sich aus  $\Phi_{rec}$ , dem Wirkungsgrad, mit dem die injizierten Ladungsträger rekombinieren, und  $\Phi_{rad}$ , der Wahrscheinlichkeit, mit der die erzeugten Excitonen einen radiativen Übergang bewirken.

Für die Materialkombinationen für elektrolumineszente Bauteile nach dem Stand der Technik ist der Gesamtwirkungsgrad demgemäß  $\Phi_{el} = \Phi_{rec} 0.25 \Phi_{rad}$ . Hierbei berücksichtigt der Faktor 0.25 die Produktionshäufigkeit der Singulett-Excitonen.

Die theoretische Obergrenze für die Lichtausbeute in organischen LEDs nach dem Stand der Technik ist also 25%, wenn sowohl die Rekombination als auch der radiative Zerfall der Excitonen mit der Wahrscheinlichkeit 1 stattfinden. Die Obergrenze für LEDs nach dem Stand der Technik beruht darauf, daß nur Singulett-Excitonen zu erlaubten, radiativen Übergängen führen können.

Gemäß der Erfindung werden jedoch auch die Triplettexcitonen genutzt, indem die Möglichkeit zur Energieübertragung aus den erzeugten Triplett-Zuständen an das Seltenerdmetallion geschaffen wird.

Dazu werden die n- bzw. p-leitenden organischen Monomere oder Polymeren mit einem elektrolumineszierenden Material (Emitter) gekoppelt, das metallo-organische Komplexe der Seltenerdmetalle mit niedrigen emittierenden Zuständen enthält. Das niedrigste emittierende Niveau des Seltenerdmetallions liegt dabei so weit unterhalb der Singulett- und Triplettzustände des organischen Liganden, daß kein thermisch aktivierter Rücktransfer stattfinden kann. Bei diesen Seltenerdmetallkomplexen ist zusätzlich zu den normalen Singulett-Singulettübergängen auch der Energietransfer von dem niedrigsten Triplettzustand des organischen Liganden zu dem emittierenden Niveau des zentralen Seltenerdmetallions erlaubt.

Dieser zusätzliche erlaubte Energietransfer ermöglicht es jetzt, die Triplett-Excitonen für die Lichterzeugung nutzbar zu machen. Bedingung hierfür ist die richtige Lage der Triplettzustände der verschiedenen Materialien zueinander. Für die Auswahl der erfindungsgemäßen Materialkombinationen sind nicht die absoluten Werte der energetischen Zustände sondern deren relati-



ve Lage zueinander wichtig. Der Triplettzustand, der durch Rekombination von Elektron und Loch besetzt wird, muß über dem Triplettzustand des Liganden liegen, da sonst kein Energietransfer auf die Liganden möglich ist. Wenn diese Bedingungen jedoch erfüllt sind, wirken die Moleküle des Seltenerdmetall-Komplexes als Fallen für die Triplett-Excitonen, die hier in sichtbares Licht umgesetzt werden. Die Quantenausbeute dieser Übergänge kann sehr hoch sein, z. B. liegt sie bei Europiumcinnamat und Terbiumbenzoat bei fast 100%.

Für den gesamten Wirkungsgrad ergibt sich daher für die erfindungsgemäßen Materialkombinationen:

$$\Phi_{el} = \Phi_{rec} 0.25 \Phi_{radKomplexSI} + \Phi_{rec} 0.75 \Phi_{radKomplexT1}$$

Der erste Term bezieht sich auf den von den Singulett-Excitonen stammenden Anteil. Der zweite Term gibt den erfindungsgemäß ebenfalls genutzten Anteil der Triplett-Excitonen an.

Wenn das erfindungsgemäße elektrolumineszente Bauteil aus zwei getrennten Schichten für das p- und das n-leitende Polymere zusammengesetzt wird und der erste angeregte Triplettzustand der Substanz einer Schicht niedriger liegt als der in der anderen Schicht, so diffundieren die Triplett-Excitonen bevorzugt in diese Schicht mit energetisch niedrigeren Triplettzuständen hinein. Analoges gilt für die Singulett-Excitonen. Nur die jeweils in diese Schicht eingebrachten Seltenerdmetall Komplexe können als Fallen für die Excitonen wirken und die eingebrachte elektrische Energie in Photonen umsetzen. Erfindungsgemäß muß der Seltenerdmetall-Komplex mindestens einer der organischen Schichten beigesetzt werden, und zwar derjenigen, deren  $T_1$ -Zustand niedriger liegt.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen, organischen elektrolumineszenten Bauteile ergeben sich deshalb für die zweckmäßigste Anordnung der p- und der n-leitenden Schicht und der elektrolumineszierenden Schicht verschiedene Konstellationen.

Fig. 1:  $T_1^P > T_1^n$ : Die Triplett-Excitonen diffundieren überwiegend in die n-leitende Schicht, diese muß deshalb die Seltenerdmetall-Komplexe als Excitonenfalle enthalten. Hierbei ist  $T_1^n > T_1^L$ .

Fig. 2:  $T_1^P < T_1^n$ : Die Triplett-Excitonen diffundieren überwiegend in die p-leitende Schicht, diese muß deshalb die Seltenerdmetall-Komplexe als Excitonenfalle enthalten. Hierbei ist  $T_1^P > T_1^L$ .

Fig. 3:  $T_1^P \approx T_1^n$ : Die Triplett-Excitonen diffundieren sowohl in die p-leitende Schicht als auch in die n-leitende Schicht, diese müssen deshalb beide die Seltenerdmetall-Komplexe als Excitonenfalle enthalten. Hierbei ist  $T_1^P > T_1^L$  und  $T_1^n > T_1^L$ .

Die genaue Lage der Singulett-, Triplett- oder emittierenden Zustände wird aus den Absorptionsspektren oder den Phosphoreszenzspektren der jeweiligen Verbindungen erhalten.

### Beispiel 1

Für eine Leuchtdiode wird auf ein Substrat aus Glas eine 0.5 µm dicke, transparente Schicht aus ITO als positive Elektrode aufgedampft. Diese bildet die Unterlage für eine p-leitende Schicht aus Poly(vinylcarbazol), das durch ein Schleuderverfahren aus Lösung aufgebracht wird. Darauf wird die n-leitende Schicht aus butyl-PBD abgeschieden, die 10 Gewichtsprozent Europiumcinnamat enthält. Die negative Elektrode aus Magnesium wird aufgedampft. Die Leuchtdiode zeigt rote Lumines-

zenz.

### Beispiel 2

Für eine Leuchtdiode wird auf ein Substrat aus Glas eine 0.5 µm dicke, transparente Schicht aus ITO als positive Elektrode aufgetragen. Diese bildet die Unterlage für eine p-leitende Schicht aus Triphenylamin. Darauf wird als lumineszierendes Material Terbiumbenzoat abgeschieden, gefolgt von einer n-leitenden Schicht aus PPD. Die negative Elektrode besteht aus Magnesium. Alle Schichten werden aufgedampft. Diese Leuchtdiode zeigt grüne Lumineszenz.

### Patentansprüche

1. Organisches elektrolumineszentes Bauteil mit einem Schichtverbund aus

a) einer Substratschicht

b) einer ersten transparenten Elektroden-schicht,

c) einer oder mehreren optoelektronisch funktionellen Schichten mit

c.1) gegebenenfalls einem oder mehreren p-leitenden, organischen Materialien mit ein oder mehreren Singulett-Zuständen und ein oder mehreren Triplett-Zuständen und

c.2) einem lumineszenzierenden Material mit einem oder mehreren Komplexen eines Seltenerdmetallions mit organischen Liganden, wobei sowohl das Seltenerdmetallion einen emittierenden Zustand und die organischen Liganden ein oder mehrere Singulett-Zustände und ein oder mehrere Triplett-Zustände haben und

c.3) einem oder mehreren n-leitenden, organischen Materialien mit ein oder mehreren Singulett-Zuständen und ein oder mehreren Triplett-Zuständen und

d) einer zweiten Elektrode, wobei der energetisch niedrigste Triplett-Zustand der Liganden niedriger als die energetisch niedrigsten Triplett-Zustände des n-leitenden und/oder des p-leitenden, organischen Materials und über dem emittierenden Zustand des Seltenerdmetallions liegt.

2. Organisches elektrolumineszentes Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein p-leitendes organisches Material und das lumineszenzierende Material in einer ersten homogenen Schicht enthalten sind und ein n-leitendes organisches Material in einer zweiten Schicht enthalten ist, wobei der niedrigste Triplett-Zustand des p-leitenden organischen Materials niedriger liegt als derjenige des n-leitenden Materials.

3. Organisches elektrolumineszentes Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein p-leitendes organisches Material in einer ersten Schicht enthalten ist und ein n-leitendes Material und das lumineszenzierende Material in einer zweiten, homogenen Schicht enthalten sind, wobei der niedrigste Triplett-Zustand des n-leitenden organischen Materials niedriger liegt als derjenige des p-leitenden Materials.

4. Organisches elektrolumineszentes Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein p-leitendes Material mit dem lumineszierenden Material in einer ersten homogenen Schicht und ein n-lei-

tendes Material mit dem lumineszierenden Material in einer zweiten homogenen Schicht enthalten sind.

5. Organisches elektrolumineszentes Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere p-leitende Materialien, das elektrolumineszierende Material und ein oder mehrere n-leitende Materialien in einer homogenen Schicht enthalten sind, wobei die Redoxpotentiale der n- und der p-leitenden Materialien größer sind als die des elektrolumineszenten Materials.

6. Organisches, elektrolumineszentes Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere p-leitende, organische Materialien, ein oder mehrere n-leitende organische Materialien und das elektrolumineszente Material jeweils in einer separaten Schicht angeordnet sind, wobei die Schicht mit dem elektrolumineszenten Material zwischen der Schicht mit dem oder den p-leitenden Materialien und dem oder den n-leitenden Materialien liegt.

7. Organisches elektrolumineszentes Bauteil nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die p-leitenden organischen Materialien ein molekular dotiertes organisches Polymeres, ein halbleitendes konjugiertes Polymeres oder ein intrinsisch leitendes organisches Polymeres oder ein p-leitendes organisches Monomeres oder deren Gemische sind.

8. Organisches elektrolumineszentes Bauteil nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das p-leitende, organische Material aus den organischen Liganden des Seltenerdmetallions besteht.

9. Organisches elektrolumineszentes Bauteil nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die n-leitenden organischen Materialien ein molekular dotiertes organisches Polymeres, ein intrinsisch leitendes organisches Polymeres oder ein n-leitendes organisches Monomeres oder deren Gemische sind.

10. Organisches elektrolumineszentes Bauteil nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Liganden des Seltenerdmetallions chelatisierende Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffliganden sind.

11. Organisches elektrolumineszentes Bauteil nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß das p-leitende organische Material Poly(vinylcarbazol), der Komplex des Seltenerdmetallions Europiumcinnamat und das n-leitende organische Material butyl-PBD ist.

12. Organisches elektrolumineszentes Bauteil nach Anspruch 1 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß das p-leitende organische Material Triphenylamin, der Komplex des Seltenerdmetallions Terbiumbenzoat und das n-leitende organische Material 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol ist.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

60

65

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



BEST AVAILABLE COPY

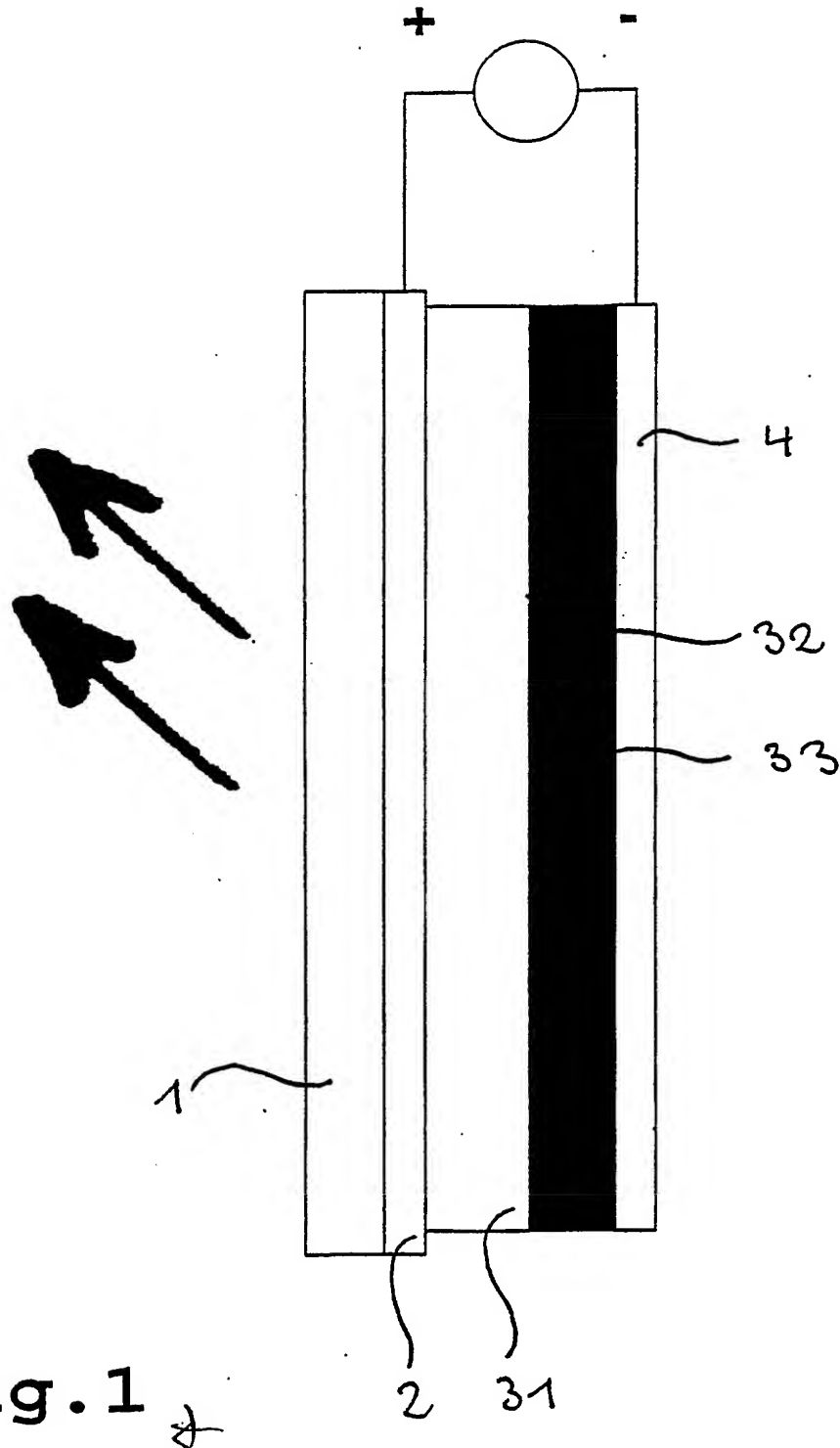


Fig. 1

BEST AVAILABLE COPY

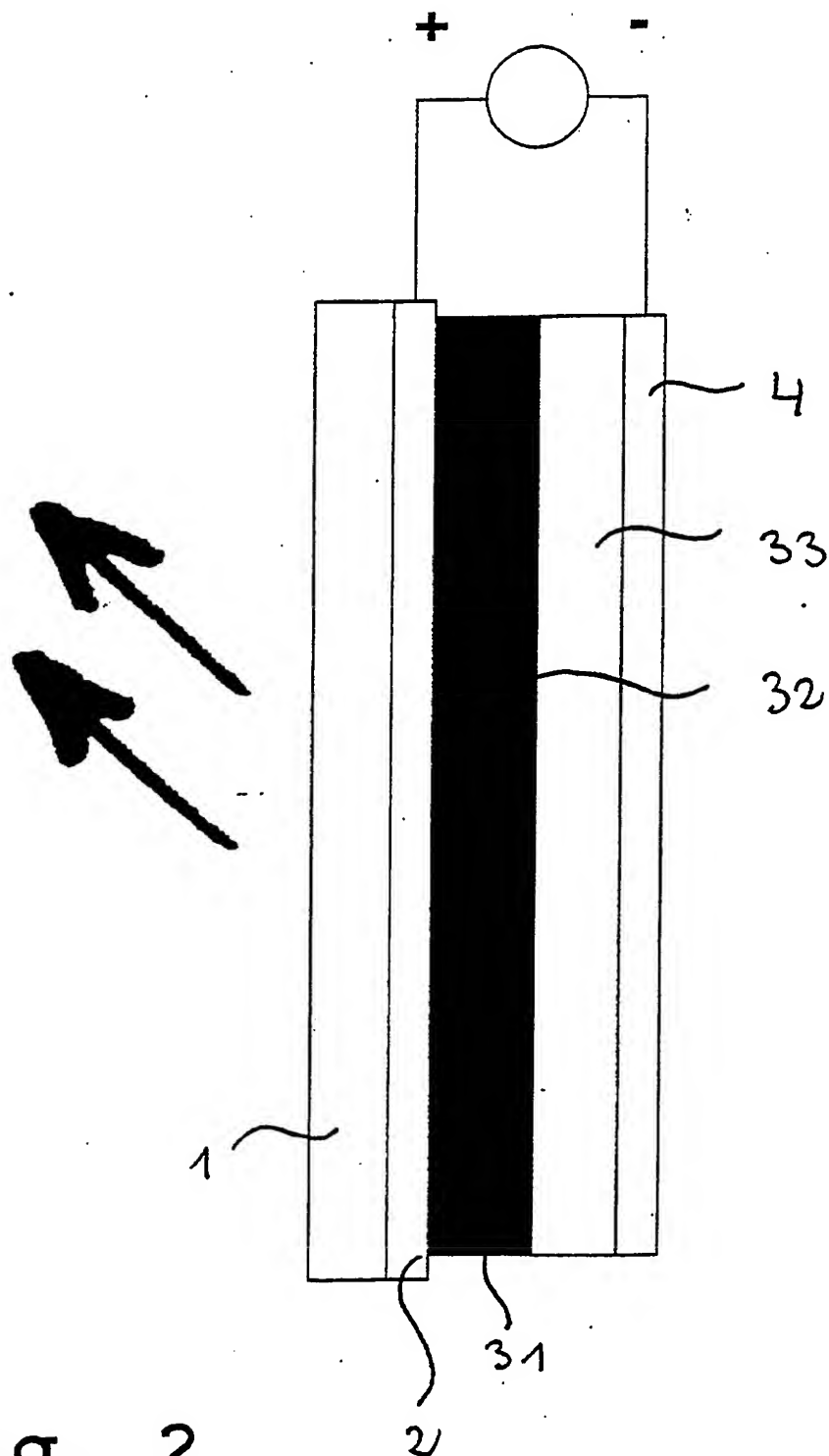


Fig. 2

BEST AVAILABLE COPY

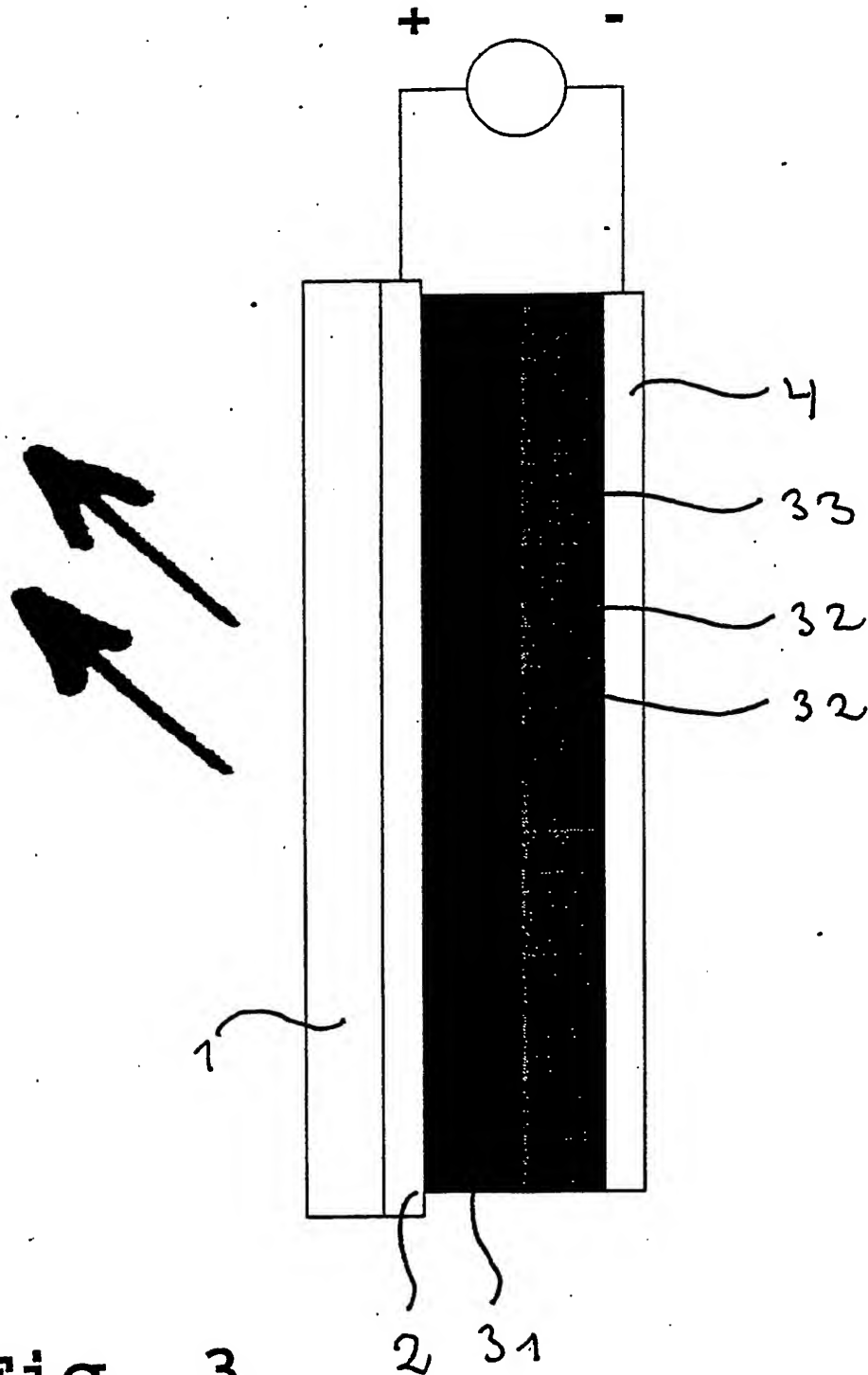


Fig. 3

BEST AVAILABLE COPY

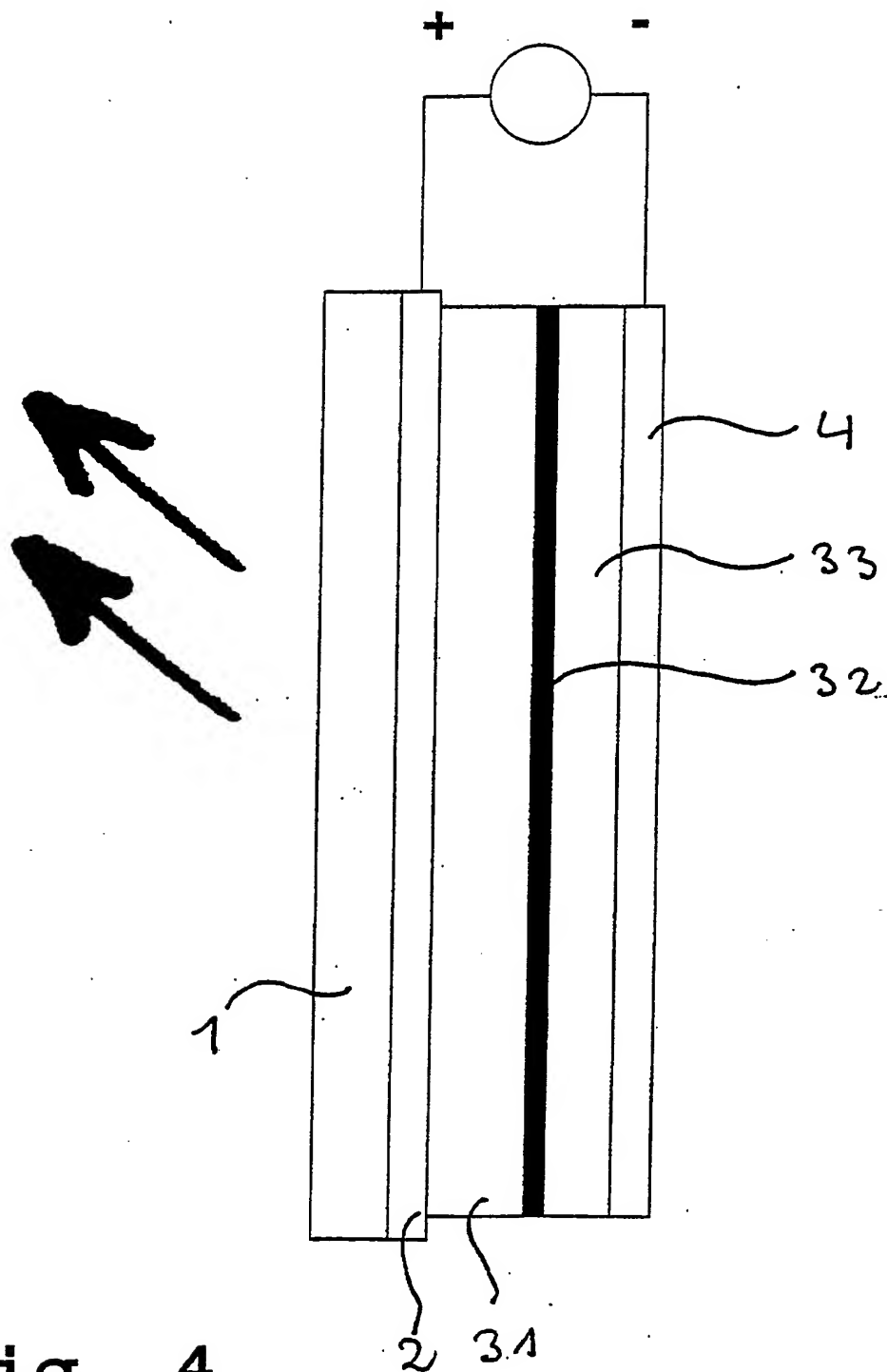


Fig. 4